

Cite No. 4.

Abstract of Japan Patent Pub. No. 52-23986

A method of making a stack, comprising depositing a metal layer on a base material by sputtering, the metal layer comprises a material selected from the group consisting of Cu, Ag, Au, Zn, cadmium, Al, titan, Sn, Pb, vanadium, tantalum, chromium, molybdenum, manganese, iron, cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium, and platinum, the thickness of the metal layer is between 0.5A to 100A, and coating an adhesive agent on the metal layer. The method can enhance an adhesion of the adhesive agent.

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
特許公報

特許出願公告
昭52-23986

① Int. Cl.³ ② 識別記号 ③ 日本分類 ④ 庁内整理番号 ⑤ 公告 昭和52年(1977) 6 月 28 日

C 23 C 15/00	12 A 27	7128-42	発明の数 1
B 05 D 3/00	19(7) D 62	7128-42	
B 32 B 18/08	24(7) A 32	7006-37	
C 09 J 5/02	25(9) A 3	2102-37	
	24(5) A 02	7102-48	(全 9 頁)

① 特 許 公 報

① 特 許 公 報 昭 4.6-5.10.8.7
② 出 願 昭 4.6(1971) 7 月 12 日
③ 公 開 昭 4.8-1.7.5.7.7
④ 昭 4.8(1973) 5 月 6 日
⑤ 発 明 者 藤山武夫
大津市園山 2 の 5
同 後水孝雄
大津市北大路 1 の 2 の 2 8
同 林 隆二
大津市園山 2 の 1.3 の 1
同 小川正幸
同 同所
同 広瀬正一
京都市右京区大聖安井華道町 2-1
同 藤原康夫
大津市園山 2 の 4 の 1.3 の 3
⑥ 出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋区町 2 の 2
⑦ 代 理 人 弁理士 小川一英

⑧ 特許請求の範囲

1 基体表面に直流スパッタリングあるいは高周波スパッタリングによる銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、モリブデン、タングステン、ニッケル、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニオブ、パラジウム、白金のうちの 1 種または 2 種以上の合金またはこれらの少くとも 1 種が主成分で上記以外の他の元素との混合からなる合金を重量平均厚が 0.5 Å-100 Å 付着したのち、これに接着剤あるいは塗布剤を塗布することを特徴とする接着性の改良された積層体の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は有機物質固体、無機物質固体さらには

これら両者の混成複合固体などの固体表面に各種有機化合物からなる接着剤、塗布剤を塗布するにあたって固体表面との接着性を改良するための表面処理された積層体を製造する方法に関する。

近年工業の発達につれて無機物固体、有機物固体を問わず、それらの固体表面上に各種有機物質に合成樹脂を被覆、エマルジョンあるいは溶融状態で塗布あるいは接着し、膜層を形成させるか、または他の固体と接合させることが多くなった。その膜固体と塗布剤との間の界面接着方法として種々のものが採用されているが、必ずしも充分ではなく次に述べるような種々の大きな欠点を内包している。

たとえば、化学処理においては一般にいわれるように、化学反応をするため固体表面が著しく粗れを呈し、とくにフィルムのように高い透明性を求める場合には、この粗面化による透明性の低下は重大な欠点を来す。グラフト重合も一般に発熱のものにはグラフトせず、たまたまグラフトしても、必ずしも期待どおりの効果があがらず且つ発熱、放熱などを生じるグラフトが多いため、操作がむづかしく、コスト高にもなつて一般には使われない。

物理的処理も一般に表面を粗くする方法からなり、上記の化学エッチング処理に似た欠点を有する。しかも界面接着の効果は、とくに界面を少々粗くしたり、酸化する程度の火炎や酸処理では実質的に殆んどない。

電気的処理ではコロナ放電処理がもつとも知られている。この方法は簡単であるが、ポリプロピレンやポリエチレンの如く、もともと極めて低粘性の低じい合成樹脂の接着性改良には備かでも粘着力が向上することによつてたとえ低粘物の包被用シーラントの如き低粘着力で満足できる用法などには利用できるが、これらよりやや粘着力があるポリエチレンテレフタレートなどには殆んど全く実質的な向上が期待できない。また、たとえ合成高分子固体物質にもその化学構造などに

(2)

特公 第52-23988

3

4

よる選択性がある。また、無機質固体や、無機質と有機質の複合固体などに對しては、全く無接着力の効果がなく、或いは効果が実質的にない状態になる。

その他の電気的接合処理も、種々提案されているが、また工業的に本格的な利用がなされておらず効果が少いか或は実現性に困難な問題点が多い。

アンダーコート剤は周知の通り、他の樹脂を予め固体上に塗布するので、それだけ手間がかかり、種々の使用用途にマッチし、解着を生み出さないアンダーコート剤を選択することはむづかしい。且つ、ともに接着力の乏しい固体の表面に画期的な接着力を与えるアンダーコート剤は乏しい。

本発明は、これら従来の無接着力固体表面処理に對して画期的な効果と、簡便な装置、技術で易接着力化処理を与えることができる。

本発明は次の方法によつてその目的を達成することができる。すなわち本発明は固体表面に直接スパッタリングあるいは電流電界の高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングにより銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、パラジウム、白金のうち、2種の1種または2種以上の合金またはこれらの少くとも1種が主成分で上記以外の他の元素との合金からなる合金を重量平均厚で0.5Å〜100Å付着させたもの、これに接着剤あるいは塗布剤を塗布することと特種とする接着性の改良された複合体の製造方法に関する。

個々の詳細条件と範囲およびその理由を以下に述べる。

まず、本発明の表面処理(金属スパッタリング)を受ける固体は、主として有機化合物からなる接着剤・塗布剤との接着力に乏しい或は接着力を向上したい固体である。このうち有機質固体としては紙、ゴム、皮革、木材、竹材などの天然物に由来するものもある。このうちとくに紙および各種加工を施した紙、ゴム、皮革は本発明の効果が大きい。しかし、更に本発明の効果を高めしむる有機質固体として合成高分子樹脂がある。これらには、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリブテン、ポリ-

4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン樹脂、アイオノマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル(ただしポリテトラフルオロエチレンは効果がなく、本発明から除外する)、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル樹脂およびその共重合体樹脂、各種のポリメチルメタクリレートに代表されるアクリル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、各種のポリブタジエン、クロロプレン、クロロプレン共重合体などに代表される合成ゴム、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテトラフルレート、ポリエチレンイソクタンレートなどに代表されるポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリアミド、イミド樹脂、フエノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフニレンオキサイド樹脂、ポリアクリコニトリル、ポリクレンジン樹脂、シリコーン樹脂、またアセテート樹脂、セルローズ、セルロイドの再生樹脂、ポリペプチドなどがあげられる。

また、フエノール樹脂、ホルマリン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ニガキ樹脂、熱硬化型フレン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、熱硬化型ポリニスチル樹脂などに代表される熱硬化型樹脂などもあげられる。

本発明の対象となる被処理固体は、高分子樹脂としてこれら上記の樹脂に限定されないことはいふまでもない。またそれらの相互の複合体も用いられ、また他の固体の土壌、これらの樹脂が被覆されていて、これらの被覆樹脂層に本発明の方法を適用することも可能である。

また、上記したように、これらの樹脂および他の有機物質も含めて、溶媒に溶かした溶液、エマルジョン、粉末などで塗布、コートした層上に本発明を適用することもできる。たとえば、ゼラチン膜上にさらに他の被覆層を形成する場合、該ゼラチン膜上に、本発明の方法を適用して金属をスパッタリングし、しかるのち、目的とする塗布物をコートし被覆することになる。

無機質固体としては各種の金属を対象とすることもできるが、金属は一般にそれほど接着力が乏しくないので、対象としなくてもよいものもある。しかし、本発明の方法を適用すれば効果がより、とくに接着力の不足な金属固体表面上より接着力を示すスパッタ元素を付着させ、しかる

(3)

特公 昭 52-23055

5

6

のちに塗着・塗布処理することは有効である。また、金属の硫化物、その他の化合物に対しても適用できる。その他のセラミックスや陶器、アスベスト、ガラス、炭素製品などにも充分応用できる。

さらに、前述のように無機質固体と有機物固体の混成複合固体にも適用できる。たとえば無機物粒子を添加成膜した合成樹脂成膜品などにも適用できる。これらの対象とする固体の態様は、種々に列挙すれば非常に多いので、上記の例示の外は後述の実施例などで例示される。

このような固体表面は本発明の主要構成部分であるスパッタリング処理を受けるに先立つて、必要ならば前述した各種の表面処理を併せて、各種の化学的・表面処理、物理的・表面処理、電気的・表面処理の1種またはそれ以上を受けるとはできる。これらたとえば本発明の易酸化のための表面処理の効果をさらに助けるためにおこなう必要がある場合もあるが、一般的には必ずしも必須ではなく、省略することもでき、省略することによつて最終成膜の効果が大幅に減することは殆んどない。ただ、たとえば被処理固体表面上の積着の妨げとなる各種の汚染物を除去したりすることによつて本発明をより効果あらしめる場合もあるので、適宜その場合場合によつて被処理表面処理を採用すればよく、その採用を妨げるものではない。最適な組合わせによつては比較的より有効に働くことがあり、コロナ放電処理と本発明の金属スパッタリング、イオン衝撃処理と金属スパッタリングなどは効果のより発現する相増したたとえばポリオレフィン樹脂類)もある。

かくして選ばれた固体表面上に次に塗着る金属をスパッタリングし、しかもその塗着物、塗着物を保護するのが本発明において重要である。金属としては、

銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、セレン、錫、パラジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、ニオブ、白金などである。

これらの元素は、1種の元素だけで用いられるか、或はこれらの元素の2種以上が(たとえば合金などとして)同時に用いられてもよい。また上記の元素の1種あるいは2種以上が合計として主成分となる組成比率で上記以外の他の元素との混成にてなる混合物(合金)を用いてもよい。尚、上記

の元素を主成分とするという意味は上記の金属元素がスパッタリングした薄膜において実質的に、析出した前記の各種固体面および薄膜表面の半分以上をおおっていることである。スパッタリングは、スパッタリング効率が元素や化合物毎に異なるので該定数はスパッタリング時の試料の重量比や電圧圧では表わせない。強いて表わせば、スパッタリングした膜の中における該比率が少なくとも上記の有効な金属元素群が合計として50%以上を占めることである。

これらの元素および混成元素は、前記した各種の固体面上に、前述スパッタリング、直流電流を流した高周波スパッタリングあるいは高周波スパッタリングによつて積層される。

スパッタリングの条件としてはある程度の真空下の放電を利用するので、封入ガスの種類と、ガス圧にもよるが、一般に雰囲気ガスは、

$1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ Torr であり、対向する電極間の電圧は対向する試料-被処理体間の電極間距離(一般に10mm-50mm程度が使い易い)が、これ以下、これ以上でも可能である)にもよるが、2kV-6kV程度が採用される。勿論これ以下でも、電極間距離と雰囲気圧力によつて可能であるので必ずしも該電圧範囲に限定されることはない。周波数は法的にこれらの装置では15.6 MHz となつてはいるが、これより低サイクル側、高サイクル側でも利用できる。

封入ガスは数多くの種類が有効であり、空気、水素、酸素、窒素などのガスでもよく、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトンなどの不活性ガスでもよい。またその他の、たとえばアンモニア(NH_3)などの電離するガスであれば有効である。

本発明の特徴は、これらの物質を上記の各種固体面に上記の条件下であればいずれの場合でもスパッタリングしてよい。ただスパッタリング層の厚さについては例えば前記の第1段からわかるようにスパッタリング層の厚さは重量平均厚さにて0.1Åあたりから始まり、2000Åにまで及ぶが最も効果的なのは0.5Åから100Åまでである。100Åまではスパッタリング金属は不連続な膜つまり島状膜をなして付着しているが、厚さが100Åを超えると連続膜つまり島状膜がなくなり、スパッタリング層の厚さが増加する程に

۷۵۳

52-23986

は溶解効果があがらない。0.5 Å から 1.0 Å の厚みに形成したのも、各種の天然および合成樹脂、接着剤および染料など、法として有機化合物からなる接着剤、塗布剤を塗布し、あるいは接着剤塗布の物質とさらに塗着をすると、塗布層と、被接着面とあるいは被接着面と相互間のいずれとしても接着力が弱くへきこととばかりで膨増したことである。つまり、既述のとおり従来の既知の各種の化学的、物理的、電気的処方で塗着されない被接着面は粗面状あるいは微面の大面積設置を伴うことなく、厚膜した接着力をあつたことを見出し、法とである。また、塗布すべきものによつて、これらの金属元素の付着は金属の高真空蒸着装置によつて、たとえば数：0.0 Å 厚み以上なら工業的に容易に、またそれ以下でも層と層とを思えば得られるところの蒸着薄膜と各種の固体上に形成し、本法と同様に有機化合物からなる接着層、塗布剤を塗着層形成したときに出へ、接着の強力な接着性を与えることである。つまり導に真空蒸着によつて被接着面と上に被接着金属薄膜を形成し、しかものも塗着剤、塗布剤を塗布するのは蒸着効果および接着の機能は根本的に異なることを見出したことである。

たとえは、ニッケルを真鍮ニッケル合金でたとえはおよそ0.5mm厚の薄膜をまたポリエチレンテレフタレートのもろ膜に向フィルムに対し、エポキシ接着剤をコーティングして塗膜を形成したときの接着力が1.5g/cm²方向の鉛線に対し50.0g/cm²～1kg/cm²程度有するのに対し、同様にニッケルをたとえは鉄板に溶接で同膜厚みだけそれぞれ真鍮溶接したときには剥離力はずかしく0.5g/cm²～10.0g/cm²程度であり、これは該ニッケルを真空溶着しなかつたときの接着塗着層の剥離力と同じか、あるいはむしろ低下した値であるくらいである。これらの傾向はニッケル以外の金属の場合でも同様に於てはより、詳細の一部を従弟例によつて示した。

スパンタリングによつて模範型固体上にスパン
チされた上記の元素金属層の上に形成される塗布
層は天然物および合成樹脂系塗料、食料用である。
たとえばこれを例示すると、天然物ではゼラチン、
ゴム接着剤、エカダ、その他タンパク質緩溶
液、さらにはセルロース系の緩溶液でも有効であ
る。

合成樹脂製造用、塗布剤としては非常に数多くあり、たとえば合成ゴム系のもので、酢酸ビニル系のもので、(ポリビニルアルコール、ポリビニルホモマー、ポリビニルブチラーなども含む)ポリハロゲン化ビニル、アクリル系重合体、ポリエスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、クレタイン樹脂、ニトロセルロース、アセチルセルロースなどの変性セルロース類、メタクリル樹脂、尿素樹脂、尿素メタクリン樹脂、フェノール樹脂、ホルマリン樹脂などがあり、これらは主として塗料またはエマルジョンなどの形で塗布、接着してつかわれるが、次のポリオレフィン系樹脂、(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)アイソマー、などを含めて熱硬化性樹脂で塗布しても効果が出る。

上記の塗料・塗着剤のうちでもとくに効果のあるのがエポキシ樹脂塗着剤、塗布剤、ウレタン樹脂塗着剤、塗布剤、メタクリル樹脂塗着剤、塗布剤、ビニル系などである。

また当然のことながら、これらの塗布物は必ずしも基材の樹脂からのみ成っている必要はなく、共重合体であってもよく、また合金・ブレンド組成でもかまわない。さらに他の充填物、顔料料や顔加増粘剤、安定剤、促進剤、静電防止剤、感光剤、その他添加剤が含まれていることも妨げない。たとえば、阻性炭素などが混入された塗料や、ハロゲン化銀などの感光性粒子や、ジオ化合物などの感光性物質が混入された塗布物であってもかまわない。むしろ本発明はこれら塗布物のように従来ペースフィルムなどとの接着性が乏しいために異質兼化アンカーコーティングを他の樹脂で、いちど形成しなければならなかったものが、本発明の方法をとるとこれによつて著しく簡略化され、且つ性能の効果が大きくなることによつて利益が得られるものであり、したがつて利益の利用対象となるものである。写真フィルムの中には、たとえば銅、鉄系の如きものは感光性を阻害する元素として一般に入れられているが、これら以外では必ずしも阻害せず無関係のものもあり、たとえば金、白金のように充分利用できるものがある。

2000

2軸方向ポリエチレンテレフタレートフィルム
(厚み25ミクロン)の上に亜鉛および錫を本発
明の方法にしたがってスパッタリングして付着し

(5)

特許 第 52-23886

9

10

な場合と、真鍮蒸着によって付着した場合を比較した。まず、スパッタリングは真鍮スパッタリングをおこない電位の高い陽極側は金鍮製の水滴ドラムとし、この下に被覆フィルムをスパッタ量が規定量になるような速度で通過させた。しかし非常にスパッタ量が低い場合には速度が低下すると被覆フィルムに熱的な損傷を与えるので、とくに500Å以上の厚みでは、2回以上の積層スパッタリング付着をした。

対向する陰極側には亜鉛および銅の板(いずれも純度は99.9%以上)をつけ、該板に対向する上記ドラムの曲率を同じとして電極間間隔を均一にした。電極間隔は一定、2.5mmに固定し、電圧は3kV、電流値は、陰極側の板の面積(第60mm×長さ100mm)に対し、50mAとした。真空室内にはアルゴンガスをリークバルブによって流入し、真空度を 1.0×10^{-3} Torr オーダーに保った。

尚、厚みが0.1Å以下はフィルムの走行速度の点から導き出すにはフィルムの引取速度が速く、やがて、スパッタリング電流値を50mAより20mAに落して試料を得た。

このようにして得た金鍮スパッタフィルムは対

しエポキシ樹脂中間体(シニア化学社製「エポコート」672「商標」)およびポリブチン酸亜鉛(メダイン工業社製「メダイン」1500「商標」)を重量比2:1割合でメチルエチルケトン(酢酸ブチル)1:1(volume)混合溶剤に溶かし、塗布厚みが乾燥後の2ミクロンになるように塗布した。塗布後、溶剤溶剤(キシレン)を乾燥除去後、同じくスパッタ処理された上記フィルム面同士を貼合わせ重合し、80℃で一昼夜キュアリングして耐熱テストに供した。耐熱はインストロンにより1mm幅試料、試長100mmとして引張速度20mm/minでしるべ、耐熱力の平均値で表わした。

一方、比較対象にした真空蒸着は試料をモリブデンランプに入れ、該ランプに通電加熱して真空度を蒸着機については 1.0×10^{-2} Torr 下、アルミニウムについては 1.0×10^{-3} Torr にて、規定厚み常法のフィルム半導体真空蒸着方式により付着をさせた。

耐熱力の評価は、上記のスパッタリングの場合と同じ方法を行った。これらの結果を第1表にまとめて示した。

(6)

特公 第 5 2 - 2 3 9 8 6

11

12

図 1 表

(単位は g/cm² の粘着強度を表した)

金属の種類		銅		鋁	
付着厚み (オンブストローム)	付着方法	本発明法 (スバツタ リング)	真空蒸着法	本発明法 (スバツタ リング)	真空蒸着法
		粘着力	粘着力	粘着力	粘着力
0.05		80	—	50	—
0.10		150	—	100	—
0.5		300	—	250	—
1.0		300	—	300	—
3.0		700	—	800	—
10		700	—	750	—
50		500	40	550	70
100		400	30	500	60
500		200	30	300	50
1000		200	10	150	40
2000		100	0	100	20
3000		20	0	40	20
ブランク (付着なし)		50	60	50	50

第1表の結果から判るとおり、本発明の方法をとることによつて著しく粘着力が向上することがわかる。しかしこれを真空蒸着法で得たものと比較すると明らかに本法は良好な粘着力を示す。とくに蒸着法の場合比較的厚目の蒸着膜の場合でも粘着力が得られず、とくに該金属膜とフィルム間の界面での剥離が多いようである。そして該蒸着膜が厚くなると粘着力は低下し、とくに蒸着膜は一般に蒸着する如き材料の前蒸着がないので粘着力がない。

尚、蒸着法においては50Å以下の薄膜は蒸着金属の蒸着速度と状態および真空度の関係が、従来一般に蒸着する厚みの数100Å(数100Å)以上にしてしかりまくコントロールして蒸着することができず、つまり多くが蒸着しがないように低相対湿度及び低真空下で蒸着膜を形成することができず、比較することができなかつた。しかし上記の結果と傾向からみて、飛躍的に蒸着膜とベースと

の接着性が向上し、したがつて接着剤、接着剤との粘着力が向上するとは考えられない。

実施例 2

実施例1において封入ガスを窒素、酸素、酸素、ヘリウムを入れたが、同様の傾向をもつ結果を得た。封入ガスの種類による差は実質的になかつた。

実施例 3

実施例1において、ポリエチレンテレフタレートフィルムのかわりに厚み50μmのポリイミドフィルムを用いた。直線スバツタリングの条件は実施例1に準じ、スバツタリングする金属に銅、ニッケル、銀、亜鉛、クロム、銅、アルミニウム、パラジウム、金を選び各々3μm厚み付着した。これに於いてニッケルニッケル合金化合物接着剤(小西化学工業製「バンドK100」(商標))を厚み約2μm蒸着し、同時に金属スバツタリングされた該フィルム間同士で蒸着した。

粘着力は、無処理ブランクが20〜30g/cm²

(33)

公安 0052-23988

25

幅であつたのに対し、いずれも本発明の方法を採
つたものは2.0.0~4.0.0g/100幅と大きい値を
示した。

蒸着液としてこれ以外に、プロピレンへ酸化セレン共重合体から得た取除物にダイスパーションロードした。蒸着法で同様に処理時間の経過をじたとこ、プラチナ400 μ m²/cm²に対し、300 μ m²～500 μ m²/cm²を示し、良好であつた。

• 4 •

実験例)において、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリカーボネートフィルム、オイロロンフィルムを用い、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、コバルム、イリジウム、パラジウムを各厚さ0.1μm付着し、これに、前記の酢酸ビニル塩化ビニル共重合体塗布剤を各厚さ0.1μm塗布し、同様に接合して粘着力をみたところ、グラファイトの粘着力に対して5~最高25倍の粘着力を示した。とくにクロム、銅、ニッケルがよく、亜鉛、銀などがこれに次いだ。

突厥列 第

実施例4において実施例1の直流マッシュアップでなく、直流を500ボルトを発生し、13.56 MHzの共振波にて4X増幅して同様に、直流重畳の高周波マッシュアップした。結果は実施例4と大差なかつた。

※ 附註

ボロゾにビニールの熱溶解システムを①そのま
ま、②ヒドロフルオリドとしてのも、ニジゲルを黄柏
油にの方法によつて厚みより付着し、ニチレン一
時酸ビニール系接着剤にて乾燥期間の熱溶解に厚み
約5mmとしたもの粘着力を調べた。

無能力は①区においてはプランクが4.0秒/cmであつたのが、4.00秒/cmに向上し、②区においては3.90秒/cmが5.80秒/cmへと向上した。

案例 7

銅箔はプリント回路などにおいて有用であるが、そのまゝの形ではプラスチックフィルムとは接着力が弱く、問題がある。そこで実施例1の方法で、40厚み3ミルの無酸素銅処理の無電解銅箔（ただしトリクレンで表面清浄化してある）上に、アルミニウムおよびパラジウムを厚み3ミルずつタングステン、銅様にパラジウムを厚み3ミルずつ付着し

• 188

た。ポリエチレンテレフタレートフィルムおよび
ポリアミドイミド重合フィルム類と、線状結晶
ポリエチレン樹脂類等、東洋紡社製「エスチ
レン」第3.0「商標」にて、厚み約0.5mmになる
如く、着発着して接着利能性をしるべし。

フィルムおよび鋸屑とも無処理の場合は僅か約
100g/㎡程度の接着力で、フィルム側にメラシ
ウムをスパッタリングしたもののみでも250
g/㎡程度であったものが、鋸屑およびフィルムと
もに該スパッタ処理したものは驚くべきことは、
1kg/㎡～1.5kg/㎡程に向上した。

1988

実験例6において、銅箔の代わりにガラスの薄膜（厚み約1.0μm面積8.0cm²）を用い、該ガラスフィルム表面を直流部を300ボルトに偏置した。高周波部電圧4.5kVの高周波（13.56MHz）によりいわゆる逆スパッタリングによってガラスフィルム表面のスパッタエッチングを約1秒間、電流値を50mAに定めておこなったのち、同様にアルミニウムおよびパラジウムをスパッタリングし実験例5と同様にフィルムを同様に形成した。接着力はスパッタエッチングしないガラスとパラジウムスパッタリングしたフィルム間の接着力が80g/cm²で、スパッタエッチングしたガラスとスパッタリングしたフィルム間が250g/cm²であったのに対し、双方とも上記金銀スパッタリングしたものは200g/cm²〜150g/cm²と飛躍的に向上した。

英倫 3

本報刊の組合員

2種5向ポリエチレンテレフタレートの厚み2.5mmのフィルム上に、Niを厚み2μm塗布例1の方法にて直接スパッタリングした。該スパッタリング面に次の組成の炭性粉が混在した磁気テープ媒体をコーティングした。

7-70203 种子 30 % (wt)

ウレタン変性ポリエステル
樹脂(日本ポリウレタン社
製「エツラン」3004
「高固」)

トリスチロープエモン
ヘキサメチレンジイソク
ネート付加物(日本ポリク
レタン社製)「ロネート」
H.L.「新機」)

樹脂(酢酸ブチル)：酢酸

エチル：トルエン2：1：約57.5% (w/w)

1：vol比)

これらの組成の乳液をボウルで45時間分
粒粉砕機グラビコールコーターにより厚み12
μmになるようにコートし、予備乾燥後、カレン
ダー加工で厚み8μmとなるようプレスした。プレス
後0.5mmにて45時間キュアし試験に供した。

比較例の場合(B)

一方、上記のNi：スパッタしたポリエチレンテ
レフタレートフィルム上に、日本ポリウレタン製
ウレタンイソシアネートウレタン架橋ポリエスチル樹
脂(日本ポリウレタン社製「エポバラン」3002
「樹脂」)とトリメチロールプロパンと2・4-
トルエンジイソシアネート付加物(日本ポリウ
レタン社製「コロネート」)を70部を混合し、酢酸
エチル：酢酸ブチル：酢酸ブチル1：1 (w/w)の溶
液にて厚み約0.1μmコートキュアした。
該コートがよりエスチルフィルム上にさらに
Niを同じ手段で同じ厚みにスパッタリングして、
上記の樹脂塗料を同様コートして接着力を比
較した。

接着力は樹脂ビニル塩化ビニル共重合体接着剤
を樹脂性層に裏打ちし、これにさらに塩化ビニル
の厚膜フィルムを裏打ちして強力な接着を形成して
実施例1と同様に剥離接着力を測定した。

まず、上記のNi：スパッタリングをしないで試
験塗料をコーティングし、キュアしたものは接着
力が50~100g/cm幅程度で、セロファン粘
着テープでも容易に剥離した。

しかし、ポリエスチルフィルムにNiをスパッ
タリングした後樹脂塗料をコートした場合は
接着力が700~900g/cmとなり、セロフ
アン粘着テープおよびセロファン粘着テープより
もはるかに粘着力の強い日東電工社製の粘着力の
強いポリエスチルフィルム粘着テープでも全く剥
離を示さず、既述のビニルテープより粘着力が大
きかつた。さらに(B)の場合は、接着力が1kg/cm
以上で、1.5kg/cm程度にまで達したようである
の樹脂ビニル塩化ビニル共重合体接着剤の粘着力
ではスターオーバーして測定不可能であつた。

(8) 特公 第52-23986
フィルム上に、銀を厚み2μm直流スパッタリングし
て付着した。この銀スパッタ面に、次の組成から
なる銀塩感乳剤を塗布した。

A液 (70℃)	蒸留水	33 cc
	ゼラチン	2 g
	KBr	8 g
	KI	0.3 g
B液 (約6.8℃)	蒸留水	100 cc
	硝酸銀	10 g
C液 (70℃)	蒸留水	30 cc
	ゼラチン	1.5 g

常法により、AとB液を混合熱液し、さらにC
液を加えて冷却凝固し、さらに熱収縮をおこなつた
のち、100cmあたり3.5gの感乳剤を塗布し乾燥
して写真フィルムをなした。該写真フィルム層の
感度力は各種の粘着テープなどでは剥離せず良好
であつた。

一方、銀をスパッタリングせず無処理のポリ
エスチルフィルム、トリアセートフィルムはいず
れもセロファン粘着テープで容易に剥離した。

尚、銀塩を添加せず、ゼラチンを主成分とした
glubingだけでも同様に粘着力増加の効果があり、
充分写真フィルムの利用が可能なることを示した。

実施例 11

本発明の場合(A)

実施例7の無電解メッキで得た銅箔(厚さ
20μm)を使用してその表面に銅を5μmスパッ
タリングした。これに接着剤を有するフィルムとし
て酢酸銀和ポリエスチル樹脂接着剤(東洋社製
「エスチル樹脂」430「樹脂」)を介してバ
ラジウムを5μmスパッタリングした二結延伸ポリ
エチレンテレフタレートフィルムを使用し、該接
着剤層を、前記した銅を5μmスパッタリングした
銅箔に重合し、熱溶解した。剥離接着力は700
g/cm幅を示した。

比較例の場合(B)

実施例7の無電解メッキで得た銅箔(厚さ
30μm)を使用して、その表面には同等スパッ

(9)

特公 第52-23086

17

リング加工せず、そのままこれに前記(A)の場合と同じ接着剤塗布ポリエチレンテトラレートフィルムを重ねし、熱溶解した。剥離後、溶剤は250℃/10分を保持したに過ぎず、同一金属を、メッキした場合とスパッタリングした場合とは全くその接着力を異にすることがわかる。

以上の如き各実施例において一般に、本発明の元素のスパッタリングはきわめて薄層で充分よいことがわかるが、これらの極薄層の厚み決定は、フィルムなどにおいてもある程度多量面積を採取し、酸、アルカリで溶解し、蒸発乾燥後、ポーログラフィ、キレート滴定、分光比色分析する方法を採っても充分定量できる。また、蛍光、X線分析および放射化分析をすれば少量の試料にてさらに

18

高精度な定量分析ができる。付着厚みは一般の文献値にある金属の比重で、付着量を除して平均厚みを算出する重量平均厚みですべてを表わしたものである。

引用文献

解説工学ハンドブック 神山雅英代著 昭
38. 5. 25 第1~159頁 株式会社オ
ム社発行
ライニング便覧 金沢表面技術協会ライニング部
会編集 昭36. 4. 30 第310~311頁
日刊工業新聞社発行

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.